

JP1024808

Publication Title:

METHOD OF REDUCING RESIDUAL MONOMER CONTENT OF
HYDROPHILIC HIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYMER

Abstract:

Abstract of JP1024808

PURPOSE:To reduce the residual monomer content of the title polymer, by mixing and stirring a hydrophilic polymer and an inorganic powdered material, spreading an aqueous solution of a radical polymerization initiator on the mixture and heating them. CONSTITUTION:0.1-20wt.% inorganic powdered material having a mean particle diameter of 0.001-10 μ m (e.g., TiO₂.H₂O powder) is added to a hydrophilic polymer particle powder containing 30wt.% or more monomer such as (meth) acrylic acid or (meth)acrylamide, and the mixture is stirred. An aqueous solution of a radical polymerization initiator (e.g., azobisisobutyronitrile) in an amount of 0.05-10wt.% based on the polymer is spreaded on the mixture, and the mixture is heated at 50-120 deg.C for 10min-3hr to polymerize. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-24808

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月26日

C 08 F 20/00
6/00

MFR

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 親水性高分子重合体中の残存モノマーの低減方法

⑯ 特 願 昭62-182611

⑰ 出 願 昭62(1987)7月22日

⑱ 発 明 者 谷 奥 勝 三 奈良県宇陀郡榛原町萩原128-1
⑱ 発 明 者 大 島 信 幸 大阪府大阪市城東区鳴野西1-8-21
⑱ 発 明 者 佐 藤 潔 大阪府堺市東浅香山町3-145-1
⑲ 出 願 人 荒川化学工業株式会社 大阪府大阪市東区平野町1丁目21
⑳ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

明 細 書

1 発 明 の 名 称

親水性高分子重合体中の残存モノマーの低減方法

2 特 許 請 求 の 範 囲

- 1 親水性高分子重合体中の残存モノマーを低減するに際し、攪拌混合下に該重合体の粉末および無機質粉末を存在させ、これにラジカル重合開始剤の水溶液を散布し、反応系内を加熱することを特徴とする親水性高分子重合体中の残存モノマーの低減方法。
- 2 親水性高分子重合体が該構成成分としてアクリル酸、メタクリル酸、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸、メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリアミドアルキルスルホン酸およびこれらの酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩、ならびに

アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアミノアルキルアクリレート、ジメチルアミノアルキルメタクリレート、ジメチルアミノアルキルアクリルアミド、ジメチルアミノアルキルメタクリルアミド、ジエチルアミノアルキルアクリレート、ジエチルアミノアルキルメタクリレート、ジエチルアミノアルキルアクリルアミド、ジエチルアミノアルキルメタクリルアミドおよびビニルピロリドンよりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーを30重量%以上含有するものである特許請求の範囲第1項記載の低減方法。

- 3 親水性高分子重合体の粉末の粒子の大きさが20~2000 μ mである特許請求の範囲第1項または第2項記載の低減方法。

- 4 無機質粉末が無水二酸化ケイ素、含水二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび酸化チタンよりなる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の低減方法。

5 無機質粉末の使用量が親水性高分子重合体の粉末の使用量に対して 0.1~20重量%である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の低減方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は紙力増強剤、濾水性向上剤、高分子凝集剤や吸収性樹脂などに用いられる親水性高分子重合体中の残存モノマーを低減する方法に関する。

〔従来技術〕

アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピロリドンなどに代表される親水性モノマーを構成成分としてなる親水性高分子重合体は、従来より紙力増強剤、濾水性向上剤、高分子凝集剤、吸水性樹脂などの広範な用途に利用されていることは周知である。上記用途に親水性高分子重合体を使用するばあ

いには、その要求性能を満足させるために一般に親水性高分子重合体の分子量を相当大きくすることまたはさらに部分的に架橋せしめることなどの各種の工夫がなされていることもよく知られている。

ところでかかる親水性高分子重合体は、その分子量が大きいため水溶液重合法を採用するばあいには非常に高粘度となり、製造時の取扱いが容易ではなく、ことに重合反応終期に未反応モノマーを留去させることは困難なばあいが多く、通常1000~50000ppmの未反応モノマーが残存している。残存モノマーの弊害は、たとえば紙力増強剤、濾水性向上剤、高分子凝集剤などの用途においては、これに薬剤中に残存するモノマーが抄紙用白水や処理水に無用の負荷を与えることであり、また吸水性樹脂が衛生材料用に使われるばあいには皮膚刺激性などの点で多大の影響を及ぼすため、残存モノマーの低減が重要な問題となる。

そこで、該用途において、モノマー残存量の

— 3 —

少ない親水性高分子重合体を提供しうる技術の開発が望まれている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、上記のごとき実情に鑑み、紙力増強剤、濾水性向上剤、高分子凝集剤、吸水性樹脂などに利用される親水性高分子重合体中の残存モノマーを低減する方法を開発し、該用途に好適に使用しうる優れた親水性高分子重合体を提供することを目的とし、鋭意研究を行なった。その結果、出発原料である親水性高分子重合体の形態を特定化し、かつ特定の分散媒の存在下に、再度重合を行なわせることにより、前記問題点を解決して、本目的に合致する優れた親水性高分子重合体を提供しうることを見出した。本発明はこの新しい知見に基づいて完成されたものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、親水性高分子重合体中の残存モノマーを低減するに際し、攪拌混合下に該重合体粉末および無機質粉末を存在させ、これにラジ

— 4 —

カル重合開始剤の水溶液を散布し、反応系内を加熱することを特徴とする親水性高分子重合体中の残存モノマーの低減方法に関する。

〔実施例〕

本発明に用いられる親水性高分子重合体としては、とくに制限はないが、紙力増強剤、濾水性向上剤、高分子凝集剤、吸水性樹脂などに適用することを考慮すれば、通常、以下に示す各種の高分子重合体であるのが好ましい。すなわち、該親水性高分子重合体は、該構成成分としてアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、ジメチルアミノアルキルアクリレート、ジメチルアミノアルキルメタクリレート、ジメチルアミノアルキルアクリルアミド、ジメチルアミノアルキルメタクリルアミド、ジエチルアミノアルキルアクリレート、ジエチルアミノアルキルメタクリレート、ジエチルアミノアルキルアクリルアミド、ジエチルアミノアルキルメタクリルアミド、ビニルピロリドン、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸、

— 5 —

— 6 —

メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーを含有し、かつその含有率が30重量%以上、好ましくは40重量%以上のものである。またこれに含有される前記酸モノマー成分がアルカリ金属塩、アンモニア、有機アミンにより中和されたものであってもよい。該重合体中の前記親水性モノマー含有率が30重量%に満たないばあいは、前記用途の原料としてはあまり好適ではない。前記モノマーのうち、ジメチルアミノアルキルアクリレート、ジメチルアミノアルキルメタクリレート、ジメチルアミノアルキルアクリルアミド、ジメチルアミノアルキルメタクリルアミド、ジエチルアミノアルキルアクリレート、ジエチルアミノアルキルメタクリレート、ジエチルアミノアルキルアクリルアミド、ジエチルアミノアルキルメタクリルアミドの各具体例としては、いずれもこれらのモノマーが有するアルキル基の炭

— 7 —

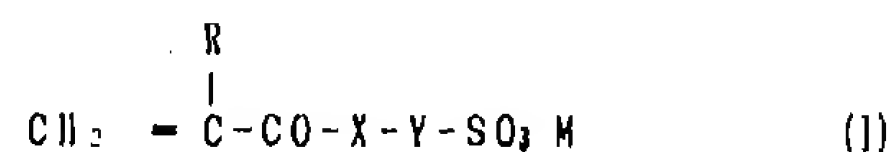
リ金属塩、アンモニウム塩をあげることができる。

前記高分子重合体において前記親水性モノマー以外に用いる構成成分としては、とくに制限はないが、たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレンなどの非イオン性モノマー類をはじめ、澱粉類などがあげられる。

前記親水性高分子重合体は、水溶液重合法、懸濁重合法、逆相懸濁重合法などの従来公知の製造法により容易に収得しうる。紙力増強剤、濾水性向上剤や高分子凝集剤に使用される親水性高分子重合体は水溶液重合法によってつくられるばあいが多い。吸水性樹脂に使用されるばあいは公知の方法、たとえば特開昭56-93718号公報、特開昭56-131608号公報、特開昭56-

— 9 —

素数が2~10であるものがあげられる。また前記アクリロイルオキシアルキルスルホン酸、メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸およびメタクリルアミドアルキルスルホン酸とは、一般式(1)：



(式中、Rは水素原子またはメチル基、Mは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基、Xは酸素原子またはイミノ基、Yは炭素数2~10の直鎖状または分岐鎖状アルキレン基を示す)で表わされるモノマーをいう。かかるモノマーの具体例としては2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2-メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸などやこれらのアルカ

— 8 —

147800号公報、特開昭58-71907号公報、特開昭58-117222号公報のほか、特公昭54-30710号公報、特公昭54-37994号公報、特公昭53-46200号公報、米国特許第4041228号明細書などに開示されている種々の方法を採用して製造することができる。

本発明の低減方法は、上記のごとくしてえられる親水性高分子重合体の残存モノマーを低減することを目的とするため、本目的を達成するには、まず第一に出発原料たる親水性高分子重合体の形態が重要となる。すなわち、該親水性高分子重合体の形態は次工程で添加するラジカル重合開始剤の侵入や拡散を考慮して決定されるものであり、したがってその形態が特定の大きさの粉末状物(粒子状、不定形状などのいずれでもよい)とすることが必須とされる。そのため水溶液重合法でえられた該親水性高分子重合体を粉末状にするには、噴霧乾燥、ドラムドライヤーによる乾燥などの各種乾燥法を採用し、必要により粉碎するのが好ましい。また懸濁重

— 10 —

合法、逆層懸濁重合法などによって製造するばあいには、通常の濾過操作により容易に粉末状物を収得しうる。粉末状物の粒子の大きさは、通常20~2000 μ m、好ましくは50~1000 μ mとするのがよい。

本発明の目的を達成するには、第二に前記親水性高分子重合体の粉末に分散媒として特定の無機質粉末を用いることを必須とする。かかる無機質粉末の具体例としては、たとえば含水二酸化ケイ素粉末、含水酸化アルミニウム粉末、含水酸化チタン粉末、これらの無水物またはこれらを主成分として含有するものの粉末などがあげられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。前記無機質粉末の結晶系には制限なく、たとえば酸化アルミニウム粉末では α 型、 β 型、 γ 型のいずれも同様に有効に利用することができ、酸化チタン粉末では TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 のいずれであってもよい。さらにこれらの含水物粉末の含水量にもとくに限定はなく、たとえば酸化アルミニウム粉末で

は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 粉末などが、酸化チタン粉末では $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末などが同様に用いられる。

また前記含水もしくは無水の無機質を主成分として含有する粉末としては、たとえばコロイダルシリカ、ホワイトカーボン、超微粒子状シリカなどの含水二酸化ケイ素および/または無水二酸化ケイ素(以下、微粒子状シリカという)を主成分とするもの、板状水和アルミナ、繊維状水和アルミナのように含水および無水の酸化アルミニウムを主成分として含有するものなどを例示することができる。これら不活性な無機質粉末のうちでは、微粒子状シリカ、二酸化チタン粉末およびアルミナ粉末などが好ましい。該無機質粉末の粒径は、平均粒径が0.001~10 μ mのもの、好ましくは0.005~1 μ mであるものがよい。

また無機質粉末は前記のように分散媒として働くため、該機能を発現させて引続く後重合過

— 1 1 —

程において反応を円滑に進行させるにはその使用量が重要となる。この量は前記親水性高分子重合体の粉末状物に対して通常0.1~20重量%、好ましくは0.5~5重量%とされる。0.1重量%に満たないばあいは、実質上分散媒の役割を果たさず、反応中に内容物が凝集し、反応を進めることができなくなる。20重量%をこえる量を添加することも可能であるが、このばあいには製品中の親水性高分子重合体粉末自体がそれだけ少なくなり、みかけの性能、たとえば凝集力、紙力や吸水力が低下するという不利がある。

無機質粉末の前記親水性高分子重合体の粉末への添加は、無機質粉末の所定量を前記親水性高分子重合体粉末に均一に混合することにより行なわれる。混合は通常用いられる各種の操作、たとえば機械的混合操作により行なえばよい。

つぎに前記親水性高分子重合体の粉末および無機質粉末の存在下に攪拌しながらラジカル重合開始剤を用いて後重合反応させるが、その際、ラジカル重合開始剤は親水性高分子重合体の粉

— 1 3 —

— 1 2 —

末に均一に接触させることができればよく、とくにその添加方法には限定はない。たとえば開始剤水溶液をスプレー方式やシャワーリング方式で噴霧するなどの各種の方法を適宜採用しうる。ここにラジカル重合開始剤はポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミドなどの製造に供されている各種のものをいずれも使用することができる。その具体例としては、アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウムなどの還元剤と、アルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウムなどの重合開始剤との組合せよりなるレドックス系重合開始剤や、アソビスイソブチロニトリル、4-*t*-ブチルアゾ-4'-シアノ吉草酸、4,4'-アソビス(4-シアノ)吉草酸、2,2'-アソビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩などのいわゆるアソ系重合開始剤などあるいはこれらの二種以上の組合せを適宜選択することができる。これらのなかではとくに過硫酸アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウムとの組合せよりなるレドックス系重合開始剤およびア

— 1 4 —

ソビスイソブチロニトリルまたは2,2'-アソビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩などのアソ系重合開始剤などが好適である。ラジカル重合開始剤の使用量は通常前記親水性高分子重合体の粉末の使用量に対して0.05～10重量%、好ましくは0.1～2重量%である。0.05重量%に満たないばあいには本発明の目的である前記親水性高分子重合体の粉末状物中の残存モノマーを有効に低減することができない。また、10重量%をこえて使用したばあいには製品中の親水性高分子重合体の粉末自体がそれだけ少なくなり、みかけの性能、たとえば凝集力、紙力、吸水力が低下するという不利がある。

前記の後重合反応過程では残存モノマーの重合が開始されるのに必要な条件に保つことが必要であり、通常は温度が50～120℃、保温時間は10分～3時間とすればよい。

本発明においては、使用用途に応じて必要により適宜に後乾燥を行なえばよく、後重合反応を行ないつつ、または行なったのちに水を常圧

— 15 —

実施例 2

アクリルアミド-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の粉末(重量比90/10、重量平均分子量420,000、粒子径100～200 μ mのものが75%以上を占める、残存モノマー含有率(対ポリマー重量)3020ppm)100部に含水二酸化ケイ素(日本アエロジル特製、商品名アエロジル200)1.5部を添加し、攪拌混合を行なった。ついで系内を80℃に達するまで昇温した後、攪拌下に濃度3%の過硫酸カリウム水溶液10部を噴霧し均一に加え、同温度で25分間保持した。内容物を取りだし冷却した後、残存モノマー測定法に基づき内容物中に残存する両モノマーを定量した。その結果は480ppmであった。

実施例 3

アクリルアミド-アクリル酸共重合体の粉末(重量比95/5、重量平均分子量350000、粒子径100～200 μ mのものが80%以上を占める、残存モノマー含有率(対ポリマー重量)1970ppm)100重量部に含水二酸化ケイ素(日本アエロジ

— 17 —

～減圧下で系外に留去させればよい。

以下、本発明の低減方法をさらに詳しく説明するために実施例をあげるが、本発明はこれら各例のみに限定されるものではない。なお、部および%はそれぞれ重量部および重量%を表わす。

実施例 1

アクリルアミド重合体の粉末(重量平均分子量800,000、粒子径100～200 μ mのものが80%以上を占める、残存モノマーの含有率(対ポリマー重量)2850ppm)100部に含水二酸化ケイ素(日本アエロジル200)2.5部を添加し、攪拌混合を行なった。ついで系内を80℃に達するまで昇温した後、攪拌下に濃度5%の過硫酸アンモニウム水溶液10部を噴霧し均一に加え、同温度で15分間保持した。内容物を取りだし冷却した後、残存モノマー測定法(高速液体クロマトグラフィー測定法による、以下同様)に基づき、内容物中に残存するアクリルアミドモノマーを定量した。その結果は310ppmであった。

— 16 —

ル特製、商品名アエロジル200)3部を添加し、攪拌混合を行なった。ついで系内を80℃に達するまで昇温した後、攪拌下に濃度2%の2,2'-アソビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩水溶液10部を噴霧し均一に加え、同温度で20分間保持した。内容物を取りだし冷却した後、残存モノマー測定法に基づき、内容物中に残存する両モノマーを定量した。その結果は330ppmであった。

実施例 4

市販の吸水性樹脂粉末(澱粉-アクリル酸グラフト共重合体、三洋化成特製、粒子径100～200 μ mのものが80%以上を占める、残存モノマー含有率(対ポリマー重量)1560ppm)100重量部に含水二酸化ケイ素(日本アエロジル特製、商品名アエロジル200)5部を添加し、攪拌混合を行なった。ついで系内を80℃に達するまで昇温した後、攪拌下に濃度5%の過硫酸アンモニウム水溶液10部を噴霧し均一に加え、同温度で20分間保持した。内容物を取りだし冷却した後、以下の残存モノマー測定法に基づき、内容

— 18 —

物中に残存するアクリル酸モノマーを定量した。その結果は120ppmであった。

実施例 5

ポリアクリル酸系の吸水性樹脂粉末（粒子径100～200 μ mのものが80%以上を占める、残存モノマー含有率（対ポリマー重量）1380ppm）100重量部に含水二酸化ケイ素（日本アエロジル製、商品名アエロジル 200）5部を添加し、攪拌混合を行なった。ついで、系内を80℃に達するまで昇温した後、攪拌下に濃度3%の過硫酸アンモニウム水溶液10部を噴霧し均一に加え、同温度で20分間保持した。内容物を取りだし冷却した後、残存モノマー測定法に基づき、内容物中に残存するアクリル酸モノマーを定量した。その結果は200ppmであった。

実施例 6

ポリアクリル酸系の吸水性樹脂粉末（粒子径100～200 μ mのものが80%以上を占める、残存モノマー含有率（対ポリマー重量）1380ppm）100重量部に含水二酸化ケイ素（日本アエロジ

ル製、商品名アエロジル 200）5部を添加し、攪拌混合を行なった。ついで系内を50℃に達するまで昇温した後、攪拌下に濃度5%の過硫酸アンモニウム水溶液5部を噴霧し均一に加え、さらにその後、濃度5%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液3部を噴霧し均一に加え、同温度で20分間保持した。内容物を取りだし冷却した後、残存モノマー測定法に基づき、内容物中に残存するアクリル酸モノマーを定量した。その結果は80ppmであった。

実施例 7

ポリアクリル酸系の吸水性樹脂粉末（粒子径100～200 μ mのものの含有率：80%以上、残存モノマーの含有率（対ポリマー重量）：1380ppm）100部に含水二酸化ケイ素（日本アエロジル製、商品名：アエロジル 200）17部を添加し、攪拌混合を行なった。ついで系内を80℃に達するまで昇温した後、攪拌下に濃度4%の過硫酸アンモニウム水溶液10部を噴霧しながら均一となるようにして加え、同温度で20分間保

— 19 —

持した。内容物を取り出して冷却した後、残存モノマー測定法に基づき、内容物中に残存するアクリル酸モノマーを定量した。その結果は210ppmであった。

実施例 8

ポリアクリル酸系の吸水性樹脂粉末（粒子径100～200 μ mのものの含有率：80%以上、残存モノマーの含有率（対ポリマー重量）：1380ppm）100部に含水二酸化ケイ素（日本アエロジル製、商品名：アエロジル 200）5部を添加し、攪拌混合を行なった。ついで系内を80℃に達するまで昇温した後、攪拌下に濃度20%の過硫酸アンモニウム水溶液15部を噴霧しながら均一となるようにして加え、同温度で20分間保持した。内容物を取り出して冷却した後、残存モノマー測定法に基づき、内容物中に残存するアクリル酸モノマーを定量した。その結果は200ppmであった。

実施例 9

アクリルアミド-アクリロニトリル-ジメチ

ルアミノエチルメタクリレート三元共重合体の粉末（重量比：50/40/10、重量平均分子量：400,000、粒子径：100～200 μ mのものの含有率：80%以上、残存モノマー含有率（対ポリマー重量）：2900ppm）100部に含水二酸化ケイ素（日本アエロジル製、商品名：アエロジル 200）3.5部を添加し、攪拌混合を行なった。ついで系内を80℃に達するまで昇温した後、攪拌下に濃度5%の過硫酸カリウム水溶液10部を噴霧（均一に加えて同温度で25分間保持した。内容物を取り出し冷却後、残存モノマー測定法に基づき内容物中に残存する全モノマーを定量した。その結果は450ppmであった。

以上の結果から、本発明の低減方法によれば親水性高分子重合体の粉末状物中の残存モノマーが1000～50000ppm程度であるのを50～500ppm程度に大きく低減することができることがわかる。

[発明の効果]

本発明の低減方法によれば親水性高分子重合

— 20 —

— 21 —

— 22 —

体の粉末中の残存モノマーを80%以上も除去することができるので、紙力増強剤、濾水性向上剤、高分子凝集剤や吸水性樹脂などの性能を改良することができる。

特許出願人
代理人弁理士

荒川化学工業株式会社
朝日奈宗太 ほか1名

